

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B2) 平5-8211

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成5年(1993)2月1日
 C 08 G 18/48 NEA 8620-4 J
 18/00 NGN 8620-4 J
 C 08 J 9/04 CFF 8927-4 F
 //C 08 G 18/48
 101:00)

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 低通気性を有する軟質ポリエーテルウレタンフォームの製造方法

⑯ 特 願 昭59-98852

⑰ 公 開 昭60-245623

⑱ 出 願 昭59(1984)5月18日

⑲ 昭60(1985)12月5日

⑳ 発 明 者 吉 田 信 次 郎 東京都品川区旗の台16丁目18番9号
 ㉑ 発 明 者 高 瀬 正 男 神奈川県横浜市緑区あざみ野2-24-9
 ㉒ 発 明 者 大 藤 雄 男 神奈川県横浜市港南区最戸1の17の3
 ㉓ 出 願 人 日本ユニカー株式会社 東京都千代田区大手町2-6-1
 ㉔ 代 理 人 弁理士 倉内 基 弘 外1名
 ㉕ 審 査 官 池 田 正 人
 ㉖ 参 考 文 献 特開 昭58-7421 (JP, A) 特開 昭60-219213 (JP, A)
 特開 昭59-100125 (JP, A)

1

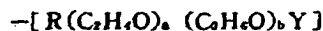
2

㉗ 特許請求の範囲

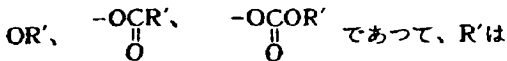
1 ポリエーテルポリオール及び有機ポリイソシアネートからポリウレタンフォームを製造する際使用するのに適しているポリエーテル、有機ポリ*



[ここにmは1~300の平均値を持ち、nは1~25の平均値を持ち、Xは構造



(Rは炭素数1~10のアルキレン基であり、a/10
bはモル比で3/1~1/3であり、Yは-



水素原子又は炭素数1~5のアルキル基であり、15
かつ水素原子の割合が50%以上である)
を有する]

で示されるポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を用いることにより、非常に低通気性の、かつ収縮しないフォームを得ることを特徴とする軟質ポリエーテルウレタンフォームの製造方法。

*イソシアネート、発泡剤、触媒及び気泡安定剤を含む反応混合物からポリウレタンフォームを製造する方法において、気泡安定剤として、式

発明の詳細な説明

本発明は、低通気性を有する軟質ポリエーテルウレタンフォームの製造方法に関する。

低通気性を有する軟質ポリエーテルウレタンフォームは、圧縮強度、耐衝撃性にすぐれ、柔軟性もあるので、緩衝材、吸音材、シーリング材等の用途分野で使用されることが期待されてきたが、従来有効な製造方法が確立されてなく、大きな需要をつくり出すに至らず、新規の有効な製造方法の確立が期待されてきた。

従来、軟質ポリエーテルウレタンフォームは、一般に分子量3000程度のプロピレンオキシドを主成分とするポリエーテルポリオール、トリレンジイソシアネートを主成分とする有機ポリイソシアネート、発泡剤、触媒及び整泡剤の混合物を発泡及び硬化することによって製造されてきた。この様にして得られた軟質ポリエーテルウレタンフオ

ームは主に連続気泡からなり、従つて通気性のあるフォーム体である。

かかる連続気泡の通気性フォームは、柔軟性、反撥弾性等にすぐれ、クッション材、吸音材、等5 に使用されるが、圧縮硬度が低いため、高負荷用の面撃吸収材、緩衝材等には有利に用いることは不適である。

かかる用途には、通常、半硬質ポリウレタンフォームが用いられるが、かかるフォームはポリエーテル、有機ポリイソシアネートとして高反応性の10 のポリエーテル、有機イソシアネートを必要とし、高反応性でない通常の軟質ポリウレタンフォーム用のポリエーテル、有機ポリイソシアネートを用いる場合は、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の架橋剤を使用することが必要となり、従つて、プロセスレンジが狭くなるのが一般的であり、従つて反応制御がむづかしくなり、均一な品質のフォームを低コストで得ることがむづかしくなる不利な点がある。

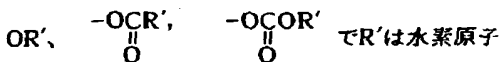
従つて、従来から低通気性の軟質ポリウレタンフォームの有利な製法の確立が望まれ、種々の方法が提案されてきた。



〔ここにmは1~300の平均値をもち、nは1~25の平均値を持ち、Xは構造

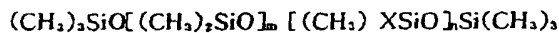


(Rは1~10の炭素原子を含むアルキレン基でありa/bはモル比で3/1~1/3でありYは一



又は炭素数1~5のアルキル基であり、かつ水素原子の割合が50%以上である)を有する)

で示されるポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を用いることにより、非常に低通気性の、かつ収縮しないフォームを得ることを特徴と*



〔ここにmは1~300の平均値をもち、nは1~25の平均値を持ち、Xは構造



(Rは1~10の炭素原子を含むアルキレン基であり、a/bはモル比で3/1~1/3であり、Y

* 例えば、原料として高反応性のポリエーテル又は有機ポリイソシアネートを使用すること、硬化触媒を増加すること、架橋剤を使用すること等が提案されたが、これらの方法では、フォームが安定的に得られないか、又は得られたとしてもプロセスレンジが極端に狭くなる不利がある。

又、他の方法としては、特開昭57-31976に開示されている様に第一工程として独立気泡性ポリウレタンフォームを作り、次いで第二工程としてクラツシングで低通気性のフォームを得る方法がある。しかしながら、この方法は二工程を必要とし不利である。

本発明は、従来の低通気性フォームの製法における不利の点のない、低通気性ポリエーテルウレタンフォームの製法を提供する事を目的とする。

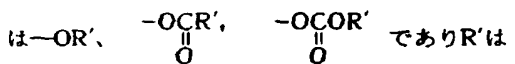
即ち、本発明は、ポリエーテルポリオール及び有機ポリイソシアネートからポリウレタンフォームを製造する際使用するのに適しているポリエーテル、有機ポリイソシアネート、発泡剤、触媒及び気泡安定剤を含む反応混合物から、ポリウレタンフォームを製造する方法において、気泡安定剤として、式

25*する軟質ポリウレタンフォームの製造方法を提供する事を目的とする。

本発明は、気泡安定剤として特許請求の範囲に示されるポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を用いることにより、汎用の原料を用い30 かつ広いプロセスレンジで安定的な連続気泡、かつ非常に通気性の低いフォームが得られることを特徴とする。

本発明において用いることのできる気泡安定剤は、ポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体であり、

式



水素原子又は炭素数1~5のアルキル基でありかつ、水素原子の割合が50%以上である)を有す

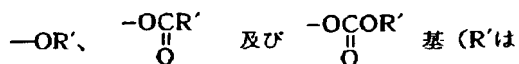
る]で示される。

このポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体においてジメチルシロキサン単位の数 m によつて決まり、1~300の平均値をとり得るが、好ましくは20~200の範囲内の平均値をとるのが良い。

メチル・ポリオキシアルキレン単位の数 n によつて決まり1~25の平均値をとり得るが、好ましくは3~15の範囲内の平均値をとるのが良い。ポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体のポリオキシアルキレン部分は記号Xにより定義され、構造 $-R(C_2H_4O)_nY$ を有する基である。この構造においてRは1~10の炭素原子を含むアルキレン基であるが、好ましくは2~5の炭素原子を含むアルキレン基であるのが良い。

ポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体のポリオキシアルキレン部分はオキシエチレン基、オキシプロピレン基からなり、総量は $a+b$ により決まる。これは3~100の平均値をとるが好ましくは5~60の範囲内の平均値であるのが良い。

ポリオキシアルキレン部分の末端はYであり、これは



水素原子又は炭素数1~5のアルキル基であり、水素原子の割合は50%以上、好ましくは70%以上である)からなる。

本発明において、気泡安定剤として用いられるポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体及びそれらの製造法はディー・ベイラー及びエー・ベイターによる「ポリウレタンフォームの製造方法」と題する特許公告公報昭40-12190、及び特公昭43-16399に詳細に開示されている。

従つて、本発明に使用するポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体は公知の化合物であり、該化合物を軟質ポリエーテルウレタンフォーム整泡剤として使用することも上記特公昭40-12190及び特公昭43-16399に開示されているが、本発明と上記の二つの特許公告の技術とは異なるものであり、以下にその理由を示す。

特公昭40-12190は、特許請求の範囲にポリシ

ロキサンーポリオキシアルキレン共重合体として、本発明に使用する整泡剤の構造の特徴であるポリオキシアルキレン部分の末端基が水酸基である共重合体がありうる事が一般式で示されているが、発明の詳細な説明、実施例には、末端が水酸基である共重合体は示されてなく、末端がアルコキシ基の共重合体が示されており、製造されるフォームも一般的な通気性フォームであり、本発明の低通気性フォームの製造については全く開示がなく、本発明とは異なるものである。

次に、特公昭43-16399の特許請求の範囲2には、末端が水酸基である本発明と同様なポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体が開示され、これを用いた実施例も示されているが、この共重合体を使用する目的は、泡沫安定化作用に優れていると共に、ポリウレタンフォームの安定な予備混合物の製造が可能となること（同公報第1頁右欄24~28行、同第2頁左欄式上1行乃至右欄6行及び同第10頁左欄末行乃至右欄8行）が開示されているのみであり、本発明の低通気性フォームの製造については全く開示がなく、本発明とは異なるものである。

本発明と同様な末端水酸基のポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を整泡剤として使用する類似技術の他の特許は、特公昭52-13239、特公昭53-35119、特開昭55-104330、特開昭57-31976、特開昭57-195722等があるが本発明とは構成、目的が異なるものである。

即ち、特公昭52-13239は共重合体のオキシアルキレン部分がエチレンオキサイド部分のみであり、硬質ウレタンフォームの製造を目的とし、特公昭53-35119は鋳物用の硬質ウレタンフォームの製造を目的とし、特開昭55-104330は防水性（耐漏水性）の連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造を目的とし、特開昭57-31976は独立気泡性ポリウレタンフォームを製造し、これをクラツシングしてポリウレタンフォームシーリング材を製造することを目的とし、又、特開昭57-195722は、硬質ウレタンフォームの製造を目的とし、本発明の低通気性軟質ポリウレタンフォームの製造を目的とするものは異なるものである。

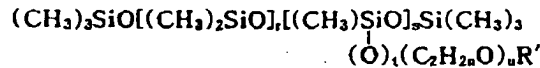
本発明の方法において用いられるポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体の量はポリエ

ーテルポリオール100部あたり0.5~5.0重量部の範囲にあるべきであるが、それより多く用いても、また少なく用いても良い。

上述のポリエーテルポリオール、有機ポリイソシアネート、触媒、発泡剤及び気泡安定剤に加え 5 て難燃剤、架橋剤、本発明に定義したポリシロキ

*サンーポリオキシアルキレン共重合体の範囲外であるポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を含有していても良い。そのような気泡安定剤の例は

一般式 $RSi[(O(R'SiO)_p(C_2H_{2n}O)_q)_rR']_u$ の及び一般式



の共重合体である。

ただし上式中Rは炭素数1~6の炭化水素であり、R'は水素又は炭素数1~10の炭化水素であり、p、q、r、s、uは正の整数であり、tは0又は正の整数であり、nは少なくとも2の整数である。

本発明の最終発泡組成物は、多量の(1)ポリエーテルポリオール及び(2)有機ポリイソシアネート、(3)少量の発泡剤、(4)触媒量の触媒及び(5)連続気泡かつ低通気性の軟質ウレタンフォームを与えるのに十分な少量のポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体、更に必要に応じて(6)適当な成分を含有する。

本明細書に定義した如きポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を用いることによる連続気泡かつ低通気性を有する軟質ウレタンフォームの製造は、従来他のポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を用いた場合は、連続かつ高通気性を有するフォームが得られることを考慮すれば特異である。

更に本発明の方法は高硬度及び低密度を有する軟質ポリエーテルポリウレタンフォームを与えることが判つた。

本発明の連続気泡かつ低通気性の軟質ポリウレタンフォーム組成物は、周知の広い分野で有用である。たとえば、気体、液体のロカ材、吸音材、断熱材、シーリング材、衝撃吸収等に用いることができる。

本明細書に定義しかつ下記の実施例に示す圧縮硬さはJIS K6401に示される方法を用いて測定する。更にこの方法に準拠し、圧縮速度を速くした方法を用いれば衝撃吸収材としての特性がより良く示される。また、独立気泡率はASTM D2856-70に示される空気比較式比重計を用いて測定する。通気性は (Journal of Cellular

10 Plastics 1965 Vol.1 No.1 p200~216) に示された方法で測定する。

実施例 1

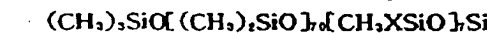
下記の成分を良く混合した後、30×30×30cmの箱に入れ発泡終了後、キューアーオープンに入れ硬化せしめた。

成分	重量部
グリセリンにプロピレンオキシドを付加重合させたポリエーテルポリオール 分子量3000、水酸基価50	100
トリレンジイソシアネート (80/20)	52.1
共重合体A	1.0
水	4.0
トリエチレンジアミン/ジプロピレングリコールの33/67(重量比)	
混合物	0.2
N-エチルモルホリン	0.2
オクチル酸第一スズ	0.3

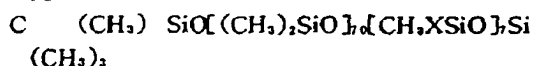
実施例 2 及び比較例 1~3

30 共重合体Aのかわりに、それぞれ同重量部の共重合体B、C、D、Eを使用すること以外は実施例1の方法を繰り返した。

共重合体	平均式
A	$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_t[CH_3XSIO]_rSi(CH_3)_3$
B	$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_t[CH_3XSIO]_rSi(CH_3)_3$
C	$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_t[CH_3XSIO]_rSi(CH_3)_3$



40 ただしRは水素原子又はメチル基で水素原子が80%



D $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[\text{CH}_3\text{XSiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

X: $-\text{C}_6\text{H}_5-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2-\text{OCH}_3$

E $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[\text{CH}_3\text{XSiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

X: $-\text{C}_6\text{H}_5-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-\text{OH}$

上記実施例より得られたフォームの物性を測定し、次表に示す値を得た。

物性	実施 例 1	実施 例 2	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
フォーム密度 (kg/m^3)	23	22	22	収縮	陥没
通気性 (ft^3/min)	0.03	0.08	4.2	-0	-
独立気泡率(%)	8	7	4	-100	-
圧縮強さ ($\text{kg}/314\text{cm}^2$) (25%圧縮)	14.1	12.3	7.8	-	-

上記の実施例の結果を示す上記表に示される様に、実施例 1 では共重合体のポリオキシアルキレン部分の末端が全部水酸基である本発明の整泡剤 (A) の使用による結果が示され、低通気性である事が示される。実施例 2 では、共重合体のポリオキ

シアルキレン部分の末端基のうち水酸基のものが 80%、メトキシ基のものが 20% の本発明の整泡剤 (B) の使用による結果が示され、低通気性である事が示されている。

5 比較例 1 及び 2 では、共重合体のポリオキシアルキレン部分の末端基が水酸基でなくメトキシ基のみの本発明の整泡剤と異なる整泡剤 (C は一般の軟質ポリエーテルウレタンフォーム用の整泡剤であり、D は一般の硬質ポリエーテルウレタンフォーム用の整泡剤である) の使用による結果が示されているが、低通気性でないか、又はフォームが収縮し、本発明の様な良好な結果が得られなかつた。

10 比較例 3 では共重合体のポリオキシアルキレン部分がポリエチレンオキサイド部分からなる本発明の整泡剤とは異なる整泡剤 (E) の使用による結果が示されているが、フォーム製造中陥没がおり、本発明の様に良好な結果が得られなかつた。